

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256009

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 61/34

C 0 8 L 61/34

C 0 8 K 5/17

C 0 8 K 5/17

5/3417

5/3417

5/5333

5/5333

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-82524

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月12日

(71) 出願人 000180302

四国化成工業株式会社

香川県丸亀市土器町東八丁目537番地 1

(72) 発明者 村井 信之

香川県綾歌郡宇多津町浜二番丁14番地 1

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性、電気的特性並びに難燃性を備えた熱硬化性樹脂原料である多価オキサジン化合物を熱硬化する際に、発生する揮発分を低減させて、樹脂の成形不良を低減する。

【解決手段】 同一分子内にカルボキシル基と第三級アミノ基を有するアミン化合物、アルキル基あるいはアリル基で三置換されたホスフィン化合物、並びに第三級アミノアルキル基で置換されたフェノール化合物の群から選ばれる少なくとも一つの化合物を、分子内に複数のオキサジン環を有する多価オキサジン化合物に対して、少量配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必須成分として、同一分子内にカルボキシル基と第三級アミノ基を有するアミン化合物、アルキル基あるいはアリル基で三置換されたホスフィン化合物、並びに第三級アミノアルキル基で置換されたフェノール化合物の群から選ばれる少なくとも一つの化合物を、分子内に複数のオキサジン環を有する多価オキサジン化合物に対して、少量配合したことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、分子内に複数のオキサジン環を有する多価オキサジン化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フェノール化合物、ホルマリン及び芳香族第一級アミンを反応させて得られる多価オキサジン化合物は、熱硬化させる際に揮発分の発生が比較的少ない成形樹脂材料として知られている（例えば、特開昭49-473778号公報）

確かに前記多価オキサジン化合物は、熱硬化反応時における化学構造の変化に伴う揮発分の発生が少ないことは事実である。しかしながら、多価オキサジン化合物は分子量1,000以下の低分子化合物であり、硬化反応が完了するまでの間は、加熱によって未硬化の多価オキサジン化合物の一部が蒸発し、熱硬化時に少なからぬ揮発分が発生して、樹脂成形物中に発泡や硬化収縮等の成形不良を伴うものであり、また揮発した多価オキサジン化合物が硬化炉内部に付着して汚れを起こし、成形装置のメンテナンスに多大な労力を要するものであり、且つ作業環境を悪化する難点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、多価オキサジン化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物の熱硬化時に発生する揮発分の生成を抑制し、樹脂の成形不良を解消すると共にその生産性を向上させることを意図するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、多価オキサジン化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物の熱硬化時における作業性等を改善するために、樹脂組成物に種々の化合物を添加して熱硬化させた際の揮発分の発生量を調べた結果、特定の塩基性化合物を少量添加することにより、硬化時における揮発分の発生が抑制されることを知見した。この理由については定かでないが、多価オキサジン化合物の硬化挙動の変化を硬化時における発熱状況によって調べた結果、以下のことが判明した。

【0005】多価オキサジン化合物の硬化に際して、多価オキサジン化合物のみの場合、硬化開始直後の発熱量は少ないが、特定の塩基性化合物を添加すると、発熱量

全体が硬化温度に大きな変化を与えないものの、硬化開始直後の硬化状況に変化が現れる。すなわち、特定の塩基性化合物を添加した場合には、硬化開始直後の発熱量が増加し、硬化時の揮発分の発生状況は硬化開始直後に集中しており、硬化の進行とともに減少する。これらの事実から特定の塩基性化合物の添加によって、揮発分の発生が起こり易い初期段階の硬化が促進され、そのために揮発分が減少したものと認められる。

【0006】このような硬化の初期段階において発熱量が増加する現象は、本発明に使用する特定の塩基性化合物に限らず、通常の有機アミン化合物などの塩基性化合物においても認められる。しかしながら、通常の塩基性化合物の場合、本発明の特定の塩基性化合物と異なり、硬化の進行によっても揮発分の発生が抑制されず、硬化時における揮発分の発生は塩基性化合物を添加しないものと変わらず、むしろ揮発分が増加する傾向にある。この点については、多価オキサジン化合物中のオキサジン環がフェノール化合物に対する求核置換反応及び活性水素化合物との付加反応が考えられ、揮発分の減少に効果を示す特定の塩基性化合物は、オキサジン化合物と反応して化学結合を起こすけれども、前記通常の塩基性化合物は、塩基性化合物自身が揮発するため、初期段階の発熱があっても多価オキサジン化合物の揮発を十分に抑制することができない。

【0007】本発明者は、このような知見に基づいて数多くの試験を重ねた結果、特定の塩基性化合物として、同一分子内にカルボキシル基と第三級アミノ基を有するアミン化合物、アルキル基あるいはアリル基で三置換されたホスフィン化合物、並びに第三級アミノアルキル基で置換されたフェノール化合物の群から選ばれる化合物を、分子内に複数のオキサジン環を有する多価オキサジン化合物に対して、少量配合することによって、所期の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。これらの塩基性化合物は、多価オキサジン化合物と反応して、エステル結合、イレン結合あるいはベンゼン環とC-C結合を生成するものと推察される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において使用される代表的な多価オキサジン化合物は、多価フェノール化合物、ホルマリン及び第一級アミンを出発物質として、所定の方法によって調製され、その代表的なものは化1の一般式で示されるものである。ここにおいて使用される多価フェノール化合物の例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン〔ビスフェノールF〕、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン〔ビスフェノールS〕、1,5-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル等が挙げられる。

【0009】第一級アミンの例としては、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、プロピルアミン、シ

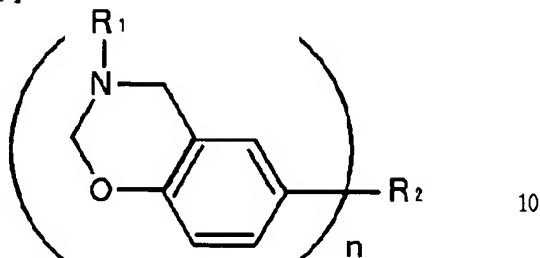
3

4

クロヘキシルアミン等の脂肪族アミン類、アニリン、トルイジン等の芳香族アミンが挙げられる。

【0010】

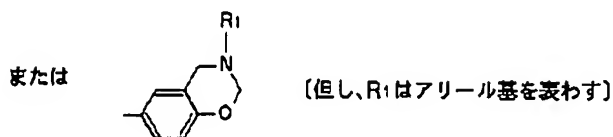
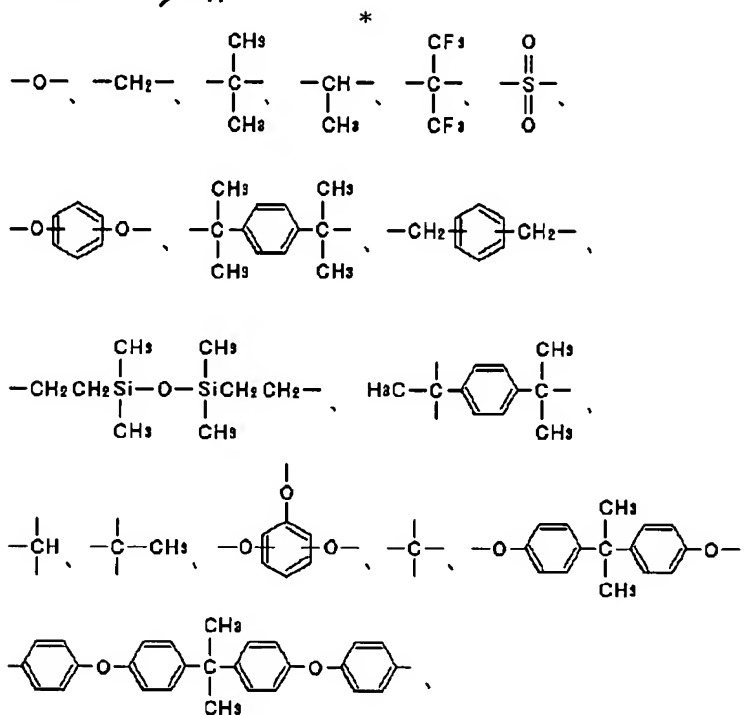
【化1】



*【0011】式中、nは1～4の整数であり、R₁ はアリール基、R₂ は下記の化2として示される有機基である。

【0012】

【化2】



【0013】この発明の実施において用いられる特定の塩基性化合物は、分子内に複数のオキサジン環を有する多価オキサジン化合物100重量部に対して、通常0.1～5重量部、好ましくは0.5～2重量部の割合で配合すべきである。多価オキサジン化合物に対する塩基性化合物の配合量が少な過ぎると、硬化時の揮発分の発生を十分に抑制することができず、また多過ぎると硬化物の物性が低下したり色調が悪化するので、いずれも好ましくない。

【0014】本発明において使用される、同一分子内にカルボキシル基と第三級アミノ基を持つアミン化合物の代表的なものとしては、N-(2-ジメチルアミノエチル)※50

※ル)トリメリットイミド、N-(2-ジエチルアミノエチル)トリメリットイミド、N-(3-ジメチルアミノプロピル)トリメリットイミド、N-(3-ジエチルアミノプロピル)トリメリットイミド、N-(3-ジブチルアミノプロピル)トリメリットイミド、N-[2-(2-(2-メチルイミダゾリル)エチル)トリメリットイミド、N-[3-(1-イミダゾリル)プロピル]トリメリットイミド、N-(2-(N-モルホルル)エチル)トリメリットイミド等の同一分子内に第三級アミノ基を有するトリメリットイミド誘導体、アルキル基あるいはアリール基で三置換されたホスフィン化合物としては、トリメチルホスフィン、トリフェニルホスフィンな

ど、第三級アミノアルキル基で置換されたフェノール化合物としては、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4-ビス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどが挙げられる。本発明の実施に際しては、これら三種の化合物の群の中から選ばれる1つの化合物あるいは2つ以上の化合物を使用して実施することができる。

【0015】多価オキサジン化合物に塩基性化合物を配合して、熱硬化性樹脂組成物を調製する例としては、粉体混合、熔融混合及び溶液混合のいずれでも可能であり、熱硬化性樹脂組成物の調製に当たっては、着色顔料、可塑剤、レベリング剤、フィラーなどを添加することができる。またフェノール化合物やジカルボン酸などのような多価オキサジン化合物と反応性の化合物を併用することも可能であり、エポキシ樹脂等の他の樹脂を添加しても差し支えない。

【0016】このようにして調製された熱硬化性樹脂組成物の成形は、既存の製法に準じて実施され、無溶剤の例としては、熔融注型法、熔融含浸法、粉体塗装法、RIM法、また溶剤系としては、溶液含浸法、溶剤塗装法などを挙げることができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化することによって熱硬化物性が優れた成形物を与えることができ、その熱硬化時における揮発分の発生量は著しく低下し、成形不良率が低下すると共に作業環境を飛躍的に改善することができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例並びに参考例によって、具体的に説明する。なお、実施例及び比較例における評価方法は次のとおりである。また数値等の単位は、特に限定しない限り重量部で示したものである。

【0018】＜硬化温度、TG法による硬化熱減量の測定＞試料約20mgを精秤し、DTA/TG熱分析装置〔理学電気(株)製、Thermo-flex TG 8110型〕を用い、昇温速度を毎分5℃として硬化温度を測定した。また測定結果から硬化の開始温度と最大温度、並びに硬化熱減量(DTA法)を調べた。

【0019】＜重量法による硬化熱減量、硬化物の外観、成形不良率の測定＞試料2gを直径20mmのアルミ溶容器に各々10個採取し、これらを同時に熱硬化させた。硬化温度は、表1、表2、表3及び表5の実施例及び比較例における最終硬化温度は250℃/30分であり、表4、表6の実施例及び比較例における最終硬化温度は180℃/30分である。熱硬化の際の重量減量の平均値を重量法による硬化熱減量とし、硬化物の外観は硬化物の着色状況を調べたものであり、成形不良率は硬化させた試料10個のうち、発泡あるいは硬化収縮が生じたものを不良としてその発生状況を調べた。

【0020】〔参考例1〕B-a型オキサジン化合物の合成

セバブルフラスコに、ビスフェノールA100部、ア

ニリン90部、エチレングリコールジメチルエーテル250部、トリエチルアミン6部を採取し均一に溶解し、これを攪拌しながら37%ホルマリン水149.5部を滴下して加え、滴下が終了したのち、反応液を加熱し2時間還流させ、これを50℃に冷却したのち、熱浴過をして不純物を除き、二層に分かれた反応液のうち水層を除き、これを減圧下で100℃の温度に加熱して溶剤を除去し、冷却することによって、淡黄色の固体を得た。これをH-NMRで分析したところ、主成分のオキサジン化合物を96.7%及びその重合体3.3%からなるものであった〔以下、本品をB-a(1)という〕。

【0021】〔参考例2〕B-a型オキサジン化合物の合成

参考例1において、減圧下の加熱温度を100℃から120℃に変更した以外は全く同じように処理して、淡黄色の固体を得た。これをH-NMRで分析したところ、主成分のオキサジン化合物を84.7%及びその重合体15.3%からなるものであった〔以下、本品をB-a(2)という〕。

【0022】〔参考例3〕N-a型オキサジン化合物の合成

セバブルフラスコに、1,5-ジヒドロキシナフタレン100部、アニリン122部、エチレングリコールジメチルエーテル250部、トリエチルアミン4部を採取し均一に溶解し、これを攪拌しながら37%ホルマリン水233部を滴下して加え、滴下が終了したのち、反応液を加熱し2時間還流させ、これを50℃に冷却したのち、熱浴過をして不純物を除き、二層に分かれた反応液のうち水層を除き、これを減圧下で100℃の温度に加熱して溶剤を除去し、冷却することによって、黄色の固体を得た。これをH-NMRで分析したところ、主成分のオキサジン化合物を98.4%及びその重合体1.6%からなるものであった〔以下、本品をN-aという〕。

【0023】〔参考例4〕P-a型オキサジン化合物の合成

出発物質として、4,4'-ジヒドロキシビフェニル100部、アニリン115部、エチレングリコールジメチルエーテル250部、トリエチルアミン4部を採取し均一に溶解し、これを攪拌しながら37%ホルマリン水210部を滴下して加え、滴下が終了したのち、反応液を加熱し2時間還流させ、これを50℃に冷却したのち、熱浴過をして不純物を除き、二層に分かれた反応液のうち水層を除き、これを減圧下で100℃の温度に加熱して溶剤を除去し、冷却することによって、濃黄色の固体を得た。これをH-NMRで分析したところ、主成分のオキサジン化合物を99.7%及びその重合体0.3%からなるものであった〔以下、本品をP-aという〕。

【0024】〔参考例4〕S-a型オキサジン化合物の合成

出発物質として、ビスフェノールS100部、アニリン78部、エチレングリコールジメチルエーテル250部、トリエチルアミン4部を採取し均一に溶解し、これを攪拌しながら37%ホルマリン水143部を滴下して加え、滴下が終了したのち、反応液を加熱し2時間還流させ、これを50℃に冷却したのち、熱濾過をして不純物を除き、二層に分かれた反応液のうち水層を除き、これを減圧下で100℃の温度に加熱して溶剤を除去し、冷却することによって、黄色の固体を得た。これをH-NMRで分析したところ、主成分のオキサジン化合物を98.3%及びその重合体1.7%からなるものであった〔以下、本品をS-aという〕。

【0025】〔実施例1〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、N-(2-ジメチルアミノエチル)トリメリットイミド〔以下、DME-TMIという〕1.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表1に示したとおりであり、硬化熱減量が低減し且つ成形不良率の低下が顕著であった。

【0026】〔実施例2〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、トリフェニルホスフィン〔以下、TPPという〕5.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表1に示したとおりであり、硬化熱減量が低減し且つ成形不良率の低下が顕著であつ*

*た。

【0027】〔実施例3〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール〔以下、DMP-10という〕1.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表1に示したとおりであり、硬化熱減量が低減し且つ成形不良率の低下が顕著であった。

【0028】〔比較例1〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、塩基性化合物を添加することなく、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表1に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1の約2倍であり、しかも成形物にはかなりの成形不良率が認められた。

【0029】〔比較例2〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、N,N-ジメチルベンジルアミン〔以下、DMBAという〕1.0部を添加し、微粉碎して熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表1に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1の2倍以上であり、成形不良率も60%と極めて悪いものであった。

【0030】

【表1】

| | 比較例 1 | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 2 |
|-----------|---------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| 組 成 | | | | | |
| PBZ | B-a(1) 100 | B-a(1) 100 | B-a(1) 100 | B-a(1) 100 | B-a(1) 100 |
| 触 媒 | な し | DME-TMI 1.0 | TPP 5.0 | DMP-10 1.0 | DMBA 1.0 |
| 硬化温度 ℃ | | | | | |
| 開始温度 | 147 | 145 | 142 | 134 | 122 |
| 最大温度 | 208 | 184 | 200 | 208 | 210 |
| 硬化熱減量 % | | | | | |
| TG 法 | 1.22 | 0.61 | 0.62 | 0.54 | 1.30 |
| 重量法 | 0.76 | 0.29 | 0.35 | 0.24 | 0.97 |
| 硬化物 外 観 | 褐色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 |
| 成 形 不 良 率 | 3 / 10 | 0 / 10 | 0 / 10 | 0 / 10 | 6 / 10 |

【0031】〔比較例3〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、塩化アルミニウム2.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表2に示したとおりであり、このような酸性触媒を用いると硬化熱減量が多く、しかも成形物が黒褐色となる難点が認められた。

【0032】〔比較例4〕参考例1において合成したB※50

※-a(1)型オキサジン化合物100部に、四塩化チタン1.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表2に示したとおりであり、硬化熱減量は比較的少ないが、成形物が黒褐色になった。

【0033】〔比較例5〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物100部に、トリフルオロボレート・モノエチルアミン錯体〔以下、BF₃・M

EAという) 2.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表2に示したとおりであり、硬化熱減量は多く且つ黒褐*

*色の成形物となった。

【0034】

【表2】

| | 比較例 3 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|-----------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 組 成 | | | |
| PBZ | B-a (1) 100 | B-a (1) 100 | B-a (1) 100 |
| 触媒 | AlCl ₃ 1.0 | TiCl ₄ 1.0 | BF ₃ ·MEA 2.0 |
| 硬化温度 ℃ | | | |
| 開始温度 | 127 | 124 | 137 |
| 最大温度 | 201 | 204 | 204 |
| 硬化熱減量 % | | | |
| TG 法 | 1.05 | 0.46 | 1.58 |
| 重量法 | 0.88 | 0.40 | 1.66 |
| 硬化物 外 観 | 黒 褐 色 | 黒 褐 色 | 黒 褐 色 |
| 成 形 不 良 率 | 0 / 10 | 0 / 10 | 0 / 10 |

【0035】〔比較例6〕参考例2において合成したB-a (2) 型オキサジン化合物100部に、塩基性化合物を添加することなく、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表3に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1の約5倍であり、しかも成形物のすべてが不良と認められた。

【0036】〔比較例7〕参考例2において合成したB-a (2) 型オキサジン化合物100部に、ヒペリジン1.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表3に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1の約5倍であり、しかも成形物のすべてが不良と認められた。

【0037】〔比較例8〕参考例2において合成したB-a (2) 型オキサジン化合物100部に、テトラエチ※

※レンジアミン〔以下、DABCOという〕1.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表3に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1の約5倍であり、しかも成形物のすべてが不良と認められた。

【0038】〔比較例9〕参考例2において合成したB-a (2) 型オキサジン化合物100部に、ヘキサメチレンジアミン〔以下、HMDAという〕1.0部を添加し、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表3に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1の10倍以上であり、しかも成形物のすべてが不良と認められた。

【0039】

【表3】

11

12

| | 比較例 6 | 比較例 7 | 比較例 8 | 比較例 9 |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 組 成 | | | | |
| PBZ | B-a (2) 100 | B-a (2) 100 | B-a (2) 100 | B-a (2) 100 |
| 触媒 | な し | ビペリジン 1.0 | DABCO 1.0 | HMDA 1.0 |
| 硬化温度 °C | | | | |
| 開始温度 | 147 | 134 | 134 | 133 |
| 最大温度 | 207 | 210 | 208 | 213 |
| 硬化熱減量 % | | | | |
| TG 法 | 3.20 | 3.26 | 3.36 | 6.18 |
| 重量法 | 2.99 | 3.04 | 3.42 | 5.70 |
| 硬化物 外 観 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 |
| 成形不良率 | 10 / 10 | 10 / 10 | 10 / 10 | 10 / 10 |

【0040】〔比較例10〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物82.9部、p-シアノフェノール〔CNP〕17.1部に、塩基性化合物を添加することなく、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表4に示したとおりであり、硬化熱減量は実施例1とほぼ同じ数値を示したが、成形不良率は40%に達した。

【0041】〔実施例4〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物82.9部、p-シアノフェノール17.1部〔CNP〕に、DME-TMIを1.0部添加し、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表4に示したとおりであり、硬化熱減量が少なく且つ成形不良も見当たらなかった。

【0042】〔実施例5〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物82.9部、p-シアノフェノール〔CNP〕17.1部に、TPPを1.0部添加し、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表4に示したとおりであり、硬化熱減量が少なく且つ成形不良も見当たらなかった。

【0043】〔比較例11〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物82.9部、p-シアノフェノール〔CNP〕17.1部に、1,8-ジアザ*

*ビシクロ(5,4,1)ウンデセン-1〔以下、DBUという〕を2.0部添加し、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表4に示したとおりであり、硬化熱減量は少なかつたが成形不良率は20%を示した。

【0044】〔比較例12〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物82.9部、p-シアノフェノール〔CNP〕17.1部に、2-フェニルイミダゾリン〔以下、2PZLという〕を5.0部添加し、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表4に示したとおりであり、硬化熱減量は少なかつたが成形不良率は20%を示した。

【0045】〔比較例13〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物82.9部、p-シアノフェノール〔CNP〕17.1部に、2-メチルイミダゾール〔以下、2MZという〕を5.0部添加し、これを均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表4に示したとおりであり、硬化熱減量は少なかつたが成形不良率は60%に達した。

【0046】

【表4】

| | 比較例 10 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 11 | 比較例 12 | 比較例 13 |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 組 成 | | | | | | |
| PBZ | B-a (1) 82.9 | B-a (1) 82.9 | B-a (1) 82.9 | B-a (1) 82.9 | B-a (1) 82.9 | B-a (1) 82.9 |
| GNP | 17.1 | 17.1 | 17.1 | 17.1 | 17.1 | 17.1 |
| 触媒 | なし | DME-TMI 1.0 | TPP 1.0 | DBU 2.0 | 2PZL 5.0 | 2MZ 6.0 |
| 硬化温度 ℃ | | | | | | |
| 開始温度 | 109 | 107 | 107 | 107 | 78 | 97 |
| 最大温度 | 146 | 146 | 146 | 146 | 148 | 166 |
| 硬化熱減量 % | | | | | | |
| TG 法 | 0.68 | 0.44 | 0.55 | 0.68 | 0.69 | 0.87 |
| 重量法 | 0.39 | 0.12 | 0.21 | 0.40 | 0.44 | 0.51 |
| 硬化物 外 観 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 |
| 成 形 不 良 率 | 4/10 | 0/10 | 0/10 | 2/10 | 2/10 | 6/10 |

【0047】〔比較例14〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物112部と「エピコート828」〔ビスフェノールA型エポキシ樹脂(当量:185~195)〕100部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表5に示したとおりであり、硬化熱減量が多く、成形不良率も50%であった。

【0048】〔実施例6〕参考例1において合成したB-a(1)型オキサジン化合物112部と「エピコート828」100部に、N-(2-ジエチルアミノエチル)トリメリットイミド〔以下、DEE-TMIという〕2.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表5に示したとおりであり、硬化熱減量は少し多めであったけれども、成形不良は皆無であった。

【0049】

【表5】

| | 比較例 14 | 実施例 6 |
|-----------|----------------|----------------|
| 組 成 | | |
| PBZ | B-a (1) 112 | B-a (1) 112 |
| エピコート828 | 100 | 100 |
| 触媒 | なし | DEE-TMI 2.0 |
| 硬化温度 ℃ | | |
| 開始温度 | 112 | 118 |
| 最大温度 | 247 | 245 |
| 硬化熱減量 % | | |
| TG 法 | 3.78 | 2.65 |
| 重量法 | 2.19 | 1.31 |
| 硬化物 外 観 | 濃 橙 色 | 濃 橙 色 |
| 成 形 不 良 率 | 5 / 10 | 0 / 10 |

【0050】〔比較例15〕参考例5において合成したS-a型オキサジン化合物100部に、塩基性化合物を添加することなく、均一に粉碎混合したのち微粉碎し

*て、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表6に示したとおりであり、硬化熱減量は少なかったが、成形不良率は40%に達した。

【0051】〔実施例7〕参考例5において合成したS-a型オキサジン化合物100部とDME-TMI1.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表6に示したとおりであり、硬化熱減量が極めて少なく、成形不良も皆無であった。

【0052】〔実施例8〕参考例5において合成したS-a型オキサジン化合物100部とN-(2-(2-メチルイミダゾリル)エチル)トリメリットイミド〔以下、MZE-TMIという〕1.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表6に示したとおりであり、硬化熱減量が極めて少なく、成形不良も皆無であった。

【0053】〔実施例9〕参考例5において合成したS-a型オキサジン化合物100部とN-(2-(N-モルホルル)エチル)トリメリットイミド〔以下、MOE-TMIという〕1.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表6に示したとおりであり、硬化熱減量が極めて少なく、成形不良も皆無であった。

【0054】〔実施例10〕参考例5において合成したS-a型オキサジン化合物100部とN-(2-(1-イミダゾリル)プロピル)トリメリットイミド〔以下、ZP-TMIという〕1.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表6に示したとおりであり、硬化熱減量が極めて少なく、成形不良も皆無であった。

【0055】

【表6】

| | 比較例 15 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 |
|---------|------------|----------------|----------------|----------------|---------------|
| 組 成 | | | | | |
| PBZ | S-a 100 | S-a 100 | S-a 100 | S-a 100 | S-a 100 |
| 触媒 | な し | DME-TMI 1.0 | MZE-TMI 1.0 | MOE-TMI 1.0 | ZP-TMI 1.0 |
| 硬化温度 ℃ | | | | | |
| 開始温度 | 136 | 128 | 120 | 121 | 122 |
| 最大温度 | 195 | 187 | 189 | 189 | 185 |
| 硬化熱減量 % | | | | | |
| TG 法 | 1.61 | 0.39 | 0.19 | 0.50 | 0.49 |
| 重量法 | 0.98 | 0.16 | 0.09 | 0.29 | 0.31 |
| 成形物 外 観 | 橙 色 | 橙 色 | 橙 色 | 橙 色 | 橙 色 |
| 成形不良率 | 4 / 10 | 0 / 10 | 0 / 10 | 0 / 10 | 0 / 10 |

【0056】〔比較例16〕参考例3において合成したN-a型オキサジン化合物79、5部とp-シアノフェノール〔CNP〕20、5部に、塩基性化合物を添加することなく、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表7に示したとおりであり、硬化熱減量が顕著であり、成形不良率も60%に達した。

【0057】〔実施例11〕参考例3において合成したN-a型オキサジン化合物79、5部とp-シアノフェノール〔CNP〕20、5部に、DME-TDI 1.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表7に示したとおりであり、硬化熱減量は僅少であり、成形不良率は10%であった。

【0058】〔比較例17〕参考例4において合成した*30

* P-a型オキサジン化合物79、5部とp-シアノフェノール〔CNP〕20、5部に、塩基性化合物を添加することなく、均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させて得られた試料の評価試験を行った。これらの結果は表7に示したとおりであり、硬化熱減量が多く、成形不良率も40%であった。

【0059】〔実施例11〕参考例4において合成したP-a型オキサジン化合物79、5部とp-シアノフェノール〔CNP〕20、5部に、DME-TDI 1.0部を均一に粉碎混合したのち微粉碎して、熱硬化性樹脂組成物を調製し、熱硬化させた試料の評価試験を行った。これらの結果は表7に示したとおりであり、硬化熱減量は僅少であり、成形不良も皆無であった。

【0060】

【表7】

| | 比較例 16 | 実施例 11 | 比較例 17 | 実施例 12 |
|---------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| 組 成 | | | | |
| PBZ | N-a 79.5 | N-a 79.5 | P-a 79.5 | P-a 79.5 |
| CNP | 20.5 | 20.5 | 20.5 | 20.5 |
| 触媒 | な し | DME-TMI 1.0 | な し | DME-TMI 1.0 |
| 硬化温度 ℃ | | | | |
| 開始温度 | 96 | 95 | 98 | 97 |
| 最大温度 | 120 | 120 | 153 | 154 |
| 硬化熱減量 % | | | | |
| TG 法 | 7.37 | 1.90 | 2.12 | 1.25 |
| 重量法 | 3.87 | 0.74 | 1.39 | 0.48 |
| 硬化物 外 観 | 黒 褐 色 | 黒 褐 色 | 褐 色 | 褐 色 |
| 成形不良率 | 6 / 10 | 1 / 10 | 4 / 10 | 0 / 10 |